

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039494 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 20/28, C02F 1/28
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013759
(22) 国際出願日: 2003年10月28日 (28.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-314009
2002年10月29日 (29.10.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ク
ラレケミカル株式会社 (KURARAY CHEMICAL
CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前市 鶴海
4 3 4 2 Okayama (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎 修治

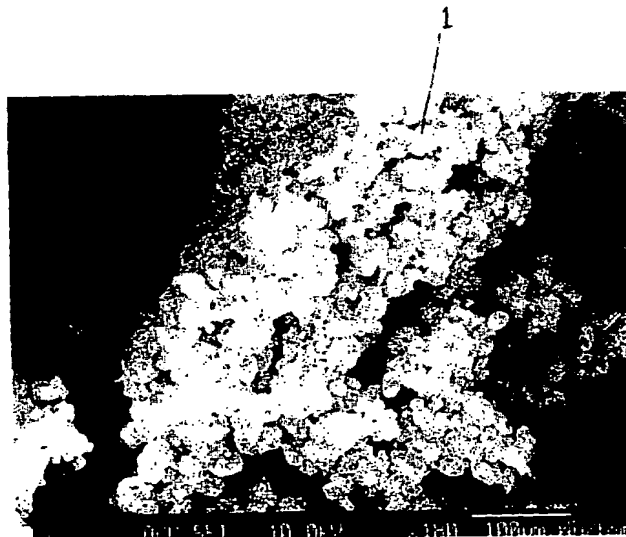
(KAWASAKI,Shuji) [JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前
市 鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama
(JP). 中田 治生 (NAKADA,Haruo) [JP/JP]; 〒103-0027
東京都 中央区 日本橋 3-8-2 クラレケミカル株
式会社内 Tokyo (JP). 田島 康宏 (TAJIMA,Yasuhiro)
[JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前市 鶴海 4 3 4 2 ク
ラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 吉延 寛枝
(YOSHINOBU,Hiroe) [JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前
市 鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama
(JP). 前田 恵理加 (MAEDA,Erika) [JP/JP]; 〒530-8611
大阪府 大阪市北区 梅田 1-1 2-3 9 クラレケミカ
ル株式会社内 Osaka (JP). 大塚 清人 (OTSUKA,Kiyoto)
[JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前市 鶴海 4 3 4 2 クラ
レケミカル株式会社内 Okayama (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE ADSORBENT AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND WATER PURIFICATION MA-
TERIAL AND WATER PURIFIER

(54) 発明の名称: 複合吸着材とその製造方法、並びに浄水材及び浄水器



(57) Abstract: (1) A composite adsorbent which comprises a composite powder (c) composed of a particulate compound (a) and a plastic powder (b) adhered to the compound and at least one adsorptive substance (d) selected from powdery, particulate and fibrous substances; (2) a composite adsorbent which comprises the particulate compound (a) and the at least one adsorptive substance (d) selected from powdery, particulate and fibrous substances, both of which have the plastic powder (b) adhered thereto; methods for producing the composite adsorbents; a water purification material comprising one of the composite adsorbents; and a water purifier using the water purification material. The composite adsorbent exhibits a reduced resistance when a liquid passes through it and is excellent in performance capabilities for the removal of

[続葉有]

Best Available Copy



HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

free chlorine, THM, a heavy metal and the like, provides the water transmitted through it with satisfactory clarity, and further, when plural water purifiers are filled with it, is less prone to cause discrepancies in performance capabilities between respective purifiers.

(57) 要約: 本発明の課題は、通液抵抗が低く、遊離塩素、THM、重金属などの除去性能に優れ、しかも透過水の良好な清透度を与え、さらに浄水器ごとの性能差のばらつきが発生しにくい吸着材とその製造方法、並びに浄水材及び浄水器を提供することにある。かかる課題は、(1) 微粒子化合物 (a) にプラスチック粉末 (b) を付着させた複合粉末体 (c) と、粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも 1 種の吸着性物質 (d) とからなる複合吸着材、(2) 微粒子化合物 (a) と粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも 1 種の吸着性物質 (d) にプラスチック粉末 (b) を付着させた複合吸着材によって上記課題を達成することができる。

明 細 書

複合吸着材とその製造方法、並びに浄水材及び浄水器

技術分野

本発明は、複合吸着材とその製造方法、並びに浄水材及び浄水器に関する。さらに詳しくは、使用中に微粉が流出しない複合吸着材とその製造方法、並びに浄水材及び浄水器に関する。本発明により提供される、微粒子化合物（a）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合粉末体（c）と、粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質（d）とからなる複合吸着材、及び微粒子化合物（a）と粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質（d）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合吸着材を浄水材として浄水器に使用すると、通液抵抗が低く、遊離塩素、THM、重金属などの除去性能に優れ、しかも透過水の清透度が極めて良好となるので、浄水器用途に好適である。

背景技術

活性炭は各種汚染物質の吸着能に優れており、従来から家庭用、工業用を問わず種々の分野で吸着材として使用されている。近年、塩素臭、カビ臭の無いおいしい水が要望されており、この要望に対してこれまで種々の浄水器が提案されている。しかしながら、最近では、トリハロメタン（以下、THMと略称する）、環境ホルモン、重金属など、水質に関する安全衛生上の関心がさらに高まっており、これらの要望に応えるには、活性炭のみでは不十分であり、特異な吸着能を

有する無機化合物など他の吸着材を併用する必要がある。

とくに浄水の分野において、重金属のうちでも鉛イオンは、内分泌攪乱作用を疑われる物質として環境庁により定められている。そして、飲料水中に含まれる鉛イオン濃度は、2003年には現行の規制値50ppb以下から10ppb以下に強化されることになっていることを考えると、有効な浄水材の開発は急務である。

これまで、本出願人は、飲料水中の遊離塩素、微臭、THM及び重金属の除去性能に優れる浄水材として、繊維状活性炭、二酸化チタン、二酸化ケイ素及びバインダーからなる混合物を成型せしめた活性炭成型体を開発し、特許出願した（特許文献1）。ここに開示された活性炭成型体は、繊維状活性炭、二酸化チタン、二酸化ケイ素及びバインダーからなる混合物を成型せしめた活性炭成型体であり、二酸化チタン及び二酸化ケイ素を主成分とする粒状体と繊維活性炭を湿式成型して得られる成型体が水中の鉛イオンなどの重金属を除去するのに優れた効果を発揮する。

【特許文献1】 特開2000-256999号公報

さらに、本出願人は、重金属の吸着性能に優れ、かつ遊離塩素及びTHMをバランスよく吸着除去することができ、しかも通液抵抗が低い活性炭成型体を提案した（特許文献2）。ここに提案された活性炭成型体は、粒状活性炭に、フィブリル化繊維に絡ませた二酸化チタン及び二酸化ケイ素を主成分とする微粒子化合物を担持したもので、活性炭本来の性能を損なうことなく、通液抵抗を低く、遊離塩素、THMなどの除去性能をバランスよく維持しながら、重金属の除去にも優れた成型体である。

【特許文献2】 国際公開WO03/022425 A1

しかしながら、浄水器を単独で使用する場合、とくに通水初期に極めてわずかではあるが濁りが発生することがある。かかる現象は浄水器と中空糸膜など他の濾過手段と組み合わせて使用することによって解決することができるが、浄水器単独で使用するときであっても、濁りのない水が求められているのが事実である。濁り自体は微粒子化合物の脱落によるもので有害性のないものではあるが、とくに飲料水として使用される場合、清透性は重要なポイントとなる。

また、吸着材を浄水器に充填する場合、吸着材の充填比重の違いにより分級が発生し、各浄水器への吸着材の配合量が異なることにより、浄水器ごとに吸着性能のばらつきが発生することがある。特に比較的大きな粒子径を有する吸着材を使用する場合、浄水器ごとの吸着性能のばらつきが顕著に発生する傾向にある。

したがって、本発明の目的は、通液抵抗が低く、遊離塩素、THM、重金属などの除去性能をバランスよく維持しながら、重金属の除去にも優れ、しかも通水時に微粒子化合物の微粉が流出することがなく、極めて良好な透過水の清透度を示し、さらに分級の発生による浄水器ごとの性能差のばらつきが発生しにくい吸着材とその製造方法、並びに該吸着材からなる浄水材及び該浄水材を用いた浄水器を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討を重ね、(1)微粒子化合物(a)にプラスチック粉末(b)を付着させた複合粉末体(c)と、粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質(d)とからなる複合吸着材、(2)微粒子化合物(a)

と粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質（d）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合吸着材、それらの製造方法、並びに浄水材及び浄水器によって上記課題を達成することができることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の第1の発明は、微粒子化合物（a）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合粉末体（c）と、粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質（d）とからなる複合吸着材である。

本発明の第2の発明は、微粒子化合物（a）と粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質（d）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合吸着材である。

本発明の第3の発明は、微粒子化合物（a）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合粉末体（c）である。

本発明の第4の発明は、プラスチック粉末と微粒子化合物を均一に混合して得た混合物を、該プラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後篩い分けし、吸着性物質と混合する複合吸着材の製造方法である。

本発明の第5の発明は、プラスチック粉末、微粒子化合物及び吸着性物質を均一に混合して得た混合物を該プラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後、解砕して篩い分けする複合吸着材の製造方法である。

本発明の第6の発明は、上記したような複合吸着材からなる浄水材である。

本発明の第7の発明は、この浄水材を用いた浄水器である。

図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 で得た複合粉末体の電子顕微鏡写真（倍率 180 倍）である。第 2 図は、実施例 1 で得た複合粉末体の電子顕微鏡写真（倍率 650 倍）である。第 3 図は、実施例 1 で得た複合粉末体の電子顕微鏡写真（2500 倍）である。第 4 図は、実施例 1 及び比較例 1 において、複合吸着材を浄水材として使用して測定した鉛除去率（％）と通水量（L）との関係を示すグラフである。第 5 図は、実施例 11 で得た複合粉末体の電子顕微鏡写真（倍率 60 倍）である。第 6 図は、実施例 11 で得た複合粉末体の電子顕微鏡写真（倍率 200 倍）である。第 7 図は、実施例 11 及び比較例 3 において、複合吸着材を浄水材として使用して測定した鉛除去率（％）と通水量（L）との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第 1 の発明における複合吸着材の特徴は、微粒子化合物（a）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合粉末体（c）を用いることにあり、該粉末体と、粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも 1 種の吸着性物質（d）とからなる複合吸着材を浄水材とすることにより、通液抵抗が低く、遊離塩素、THM、重金属などの除去性能を十分に発揮することができ、しかも透過水の透過度が極めて良好な浄水器を提供することができる。

また、本発明の第 2 の発明における複合吸着材は、微粒子化合物（a）と粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも 1 種の吸着性物質（d）にプラスチック粉末（b）を付着させたものであり、分級の発生による浄水器ごとの吸着性能にばらつきをより生じにくい浄水材を提供することができる。

浄水用途に好ましく使用される微粒子化合物としては、溶解性重金属の吸着性能に優れるイオン交換機能を有する化合物を挙げることができる。イオン交換機能を有する化合物とは、塩類の水溶液に接触してイオンを溶液中に出し、溶液中のイオンを中に取り込むことができる化合物をいう。

このような微粒子化合物（a）としては、ゼオライトに代表されるアルミノシリケート、チタノシリケート、二酸化チタン、二酸化ケイ素、ヒドキシアパタイト、骨炭、イオン交換樹脂などを例示することができる。なかでも、イオン交換容量が大きく、重金属に対して選択性が高いチタノシリケート系無機化合物又はアルミノシリケート系無機化合物が好ましい。

チタノシリケート系無機化合物としては、エンゲルハルド社からA T Sの商品名で市販されている非晶質チタノシリケートを使用するのが効率的であり、アルミノシリケート系無機化合物を使用する場合は、イオン交換容量が大きい点でA型又はX型ゼオライトを使用するのが好ましい。

本発明に用いられるプラスチック粉末（b）としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートなどのポリエステル、ナイロンなどのポリアミドなどの各種熱可塑性樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の粉末を挙げることができる。なかでも、熱可塑性樹脂の粉末が好ましい。

熱可塑性樹脂粉末のメルトフローレート（M F R）は、あまり小さいものを使用した場合、微粒子化合物が熱可塑性樹脂の表面に付着

しにくいことがあり、一方、あまり大きいものを使用した場合、融点以上に加熱すると、熱可塑性樹脂が、粒子の形状を保持出来ずに流れてしまうことがあるので、MFRとしては、 $0.02\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上で $40\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下のものを使用するのが好ましい。なお、MFRとは、一定の温度及び圧力で規定の直径及び長さのオリフィスから押出される熱可塑性樹脂の流出速度であり、具体的にはJIS K 7210に従って測定されるものである。熱可塑性樹脂のなかでもポリエチレンが最も好ましい。

本発明で使用するプラスチック粉末の粒子径は、最終的に目的とする複合吸着材の粒子の大きさと関係し、大きめの複合吸着材を作る場合には、大きめのプラスチック粉末を、小さめの複合吸着材を作る場合には、小さめのプラスチック粉末を選定すればよく、かかる観点から、プラスチック粉末の平均粒子径（直径）は $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ のものを使用するのがよい。

本発明の第1の発明における複合吸着材は、まず微粒子化合物（a）にプラスチック粉末（b）を付着させて複合粉末体（c）とする必要がある。微粒子化合物は粉末状であっても顆粒状であってもよいが、あまり粒子径が大きいと複合吸着材としたときの吸着速度が遅くなる傾向にあるので、粒子径として $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ で球状のものを使用するのが担持保持性の点で望ましい。

微粒子化合物にプラスチック粉末を付着させるには、例えば、遠赤外線加熱、加熱乾燥炉などの手段によることができる。なお、本発明における付着とは、接着剤などによる接着の他、熔融加熱などによる熱融着など、微粒子化合物とプラスチック粉末とが強固に

固着した状態全てを意味するが、確実に固着できる点で熱融着によるのが好ましい。

前述したように、本発明の第1の発明における複合吸着材を得るには、まず微粒子化合物にプラスチック粉末を付着させて複合粉末体(c)を得る必要があるが、かかる複合粉末体は、例えば、微粒子化合物100重量部に対してプラスチック粉末5重量部～50重量部を均一に混合して混合物とし、該混合物をプラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後篩い分けすることによって得ることができる。該微粒子化合物の付着量は複合粉末体の50～95重量%とするのが本発明における効果の点で好ましい。なお、複合粉末体中の微粒子化合物量は、揮発分を測定することでも推定することができる。揮発分の測定は、サンプルを磁性のルツボに入れて蓋をした状態で、930℃の炉内に7分間放置し、冷却後に残存サンプルの重量を測定するという方法で行う。ポリエチレン等の熱溶融性のポリマーは、この温度では分解、揮発するので、揮発分は大略複合吸着材中の熱可塑性樹脂の割合に相当する。

混合物を加熱後冷却した段階で、プラスチック粉末と微粒子化合物が軽く接合したような状態にあるときは、軽く解砕した後に、篩い分けるのがよい。互いの粒子は、表面がイオン吸着性の微粒子で覆われているために、解砕は簡単に行えるからである。例えば、振動篩いの上に混合物を載せ、篩いを振動させる程度で解砕することができる。また、互いの粒子同士の接合が強い場合には、一度粉碎機で粉碎し、解砕した後に、篩い分ければよい。

篩い分けした結果、所定の篩い分け基準より小さい粒子は再使用し、大きいものは再度粉碎することにより粒度を調整し、再使用する

ことができる。複合粉末体の平均粒子径としては、 $75\text{ }\mu\text{m}$ （200メッシュ）以上、 1 mm （16メッシュ）以下とするのが、圧力損失と取扱性の点で好ましい。得られた複合粉末体はそのまま顆粒状で吸着材として使用可能であるが、本発明の第1の発明における複合吸着材は、好ましくは、このようにして得た複合粉末体と、後述する吸着性物質を均一に混合する第4の発明によって得ることができる。

本発明の第2の発明における複合吸着材は、前述したように、微粒子化合物（a）と粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質（d）にプラスチック粉末（b）を付着させたものであり、該微粒子化合物の付着量は複合吸着材の1～20重量％とするのが効果の点で好ましい。本発明の第2の発明における複合吸着材は、微粒子化合物、プラスチック粉末、及び後述する吸着性物質を均一に混合して得た混合物をプラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後、解砕して篩い分けする第5の発明によって好ましく得ることができる。

吸着性物質（d）としては、粉状、粒状、繊維状など各種形状の活性炭、アルミナ、シリカーアルミナ、天然モルデナイトなどを挙げるができるが、遊離塩素、THM、カビ臭などの各種吸着性能に優れる点で活性炭が好ましい。活性炭としては、炭素質材料を炭化、賦活することによって活性炭となるものであればよく、数 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものが好ましい。

炭素質材料としては、例えば、木材、鋸屑、木炭、ヤシ殻、クルミ殻などの果実殻、果実種子、パルプ製造副生物、リグニン、廃糖蜜などの植物系、泥炭、草炭、亜炭、褐炭、レキ青炭、無煙炭、コークス、コールタール、石炭ピッチ、石油蒸留残渣、石油ピッチ

などの鉱物系、フェノール、サラン、アクリル樹脂などの合成素材、再生繊維（レーヨン）などの天然素材を例示することができる。なかでも、植物系のヤシ殻活性炭を使用するのが好ましい。

粉状の吸着性物質を使用する場合、作業性、水との接触効率、通水抵抗などの点から、 $75\mu\text{m} \sim 2800\mu\text{m}$ （200メッシュ～7メッシュ）が好ましく、 $100\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ （150メッシュ～9メッシュ）がさらに好ましい。粒状の吸着性物質を使用する場合、同様の理由から、 $75\mu\text{m} \sim 1.7\text{mm}$ （200メッシュ～10メッシュ）が好ましく、 $100\mu\text{m} \sim 1.4\text{mm}$ （150メッシュ～12メッシュ）がさらに好ましい。繊維状の吸着性物質を使用する場合、成型性の点から1～5mm程度に切断して使用するのがよく、繊維状の活性炭を使用する場合、遊離塩素の除去性の点からヨウ素吸着量が $1200 \sim 3000\text{mg/g}$ のものを使用するのが好ましい。

本発明の第1の発明における複合吸着材は、前記した複合粉末体100重量部に対し、好ましくは上記した活性炭に代表される吸着性物質100重量部～3000重量部を混合することによって得られる。混合方法はとくに限定されず、公知の方法を採用することができる。この混合物は浄水材としてそのまま自動充填して使用することができるが、さらに、好ましくはプラスチック粉末の融点以上に加熱し、加圧成型して、カートリッジ形態の成型体として使用することも可能である。また、複合吸着材と活性炭との混合物に、抗菌性を与えるために、銀担持活性炭あるいは銀担持ゼオライトを添加することもできる。

本発明の第2の発明における複合吸着材を得るには、プラスチッ

ク粉末（b）、微粒子化合物（a）及び吸着性物質（d）を均一に混合し、混合物をプラスチック粉末の融点以上に加熱し、加圧して成型することによって得ることができるが、微粒子化合物（a）と吸着性物質（d）にプラスチック粉末（b）を付着させて複合吸着材とし、プラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後、解砕して篩い分けすることによって好ましく製造することができる。そのためには、先ず微粒子化合物（a）と吸着性物質（d）にプラスチック粉末（b）を付着させて複合吸着材とする必要があるが、かかる複合吸着材は、例えば、吸着性物質 100 重量部に対して、微粒子化合物 1～50 重量部及びプラスチック粉末 5～200 重量部を均一に混合して混合物とし、該混合物をプラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後篩い分けすることによって得ることができる。該微粒子化合物の付着量は複合吸着材の 1～20 重量%とすると本発明における効果の点で好ましい。

混合物を加熱後冷却した段階で、プラスチック粉末と微粒子化合物及び吸着性物質が軽く接合したような状態にあるときは、軽く解砕した後に、篩い分けるのがよい。例えば、振動篩いの上に混合物を載せ、篩いを振動させる程度で解砕することができる。また、互いの粒子同士の接合が強い場合には、60℃～110℃に予熱した状態にして粉砕器で粉砕し、解砕した後に篩い分ければよい。

篩い分けした結果、所定の篩い分け基準より小さい粒子は再使用し、大きいものは再度粉砕することにより粒度を調整し、再使用することができる。得られた複合吸着材はそのまま顆粒状で吸着材として使用可能であるが、さらに吸着性物質と混合して使用してもよい。この複合吸着材は浄水材としてそのまま自動充填して使用する

ることができるが、さらに加熱して成型し、カートリッジ形態の成型体として使用することも可能である。また、複合吸着材に抗菌性を与えるために、銀担持活性炭あるいは銀交換ゼオライトを添加することもできる。

本発明の複合吸着材を浄水材として使用したとき、顆粒状という形状にもかかわらず高い吸着速度を発揮することができ、しかも通水時において微粉が全く流出することがない。かかる原因を必ずしも明確に説明することができないが、プラスチック粒子と微粒子化合物との付着構造によるものと推定される。すなわち、各々の微粒子化合物の一部はポリエチレンなどのプラスチック粒子により固着され、全体としては顆粒状になっているが、プラスチック粒子と固着している側と反対側の面は、微粒子化合物がプラスチック粒子で覆われることはなく、そのままの表面状態を保持しているので、微粒子化合物が本来有している吸着性能が有効に働いていること、及びプラスチック粒子と微粒子化合物は強固に固着されているため、流出しないことが考えられる。

また、第2の発明による複合吸着材においては、プラスチック粒子と微粒子化合物が吸着性物質にも固着しているため、さらに分級を起こしにくい構造になっていることが考えられる。

浄水材を容器（カラム）に充填して浄水器として使用する場合は通水条件はとくに限定されないが、圧力損失があまり大きくならないように、例えば $50 \sim 2000 \text{ hr}^{-1}$ の空間速度（SV）で実施される。本発明の複合吸着材は、吸着速度が速いので、SVを 100 hr^{-1} 以上、さらに 1000 hr^{-1} 以上の流速でも性能を発揮するので、浄水器カラムを大幅に小型することができる。

本発明の複合吸着材は浄水材として容器に充填し、そのまま浄

水器単独で使うことができるが、公知の不織布、各種吸着材、セラミック濾過材、中空糸膜などと組み合わせて使用してもよい。以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

微粒子化合物として、エンゲルハルド社製 A T S（平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ ）のチタノシリケート系鉛除去材 $1\ \text{kg}$ と、平均粒子径が $40\ \mu\text{m}$ 、MFR が $2.0\ \text{g}/10\ \text{分間}$ 、融点 120°C のポリエチレン粉末（住友精化株式会社製フローセン） $150\ \text{g}$ とを均一に混合した。この混合物を 160°C の温度で、加熱乾燥機を使用して 1 時間加熱した後、室温まで冷却した。

次いで、混合物の塊を振動篩いにかけて解砕し、 $30/150$ メッシュ（上の篩いが 30 メッシュ、目開き $0.5\ \text{mm}$ 、下の篩いが 150 メッシュ、目開き $0.1\ \text{mm}$ ）に篩い分けて複合粉末体を得た。 150 メッシュ以上、 30 メッシュ以下の粒度のものは、全体の 65% であった。また、 30 メッシュ以上のものが 5% であって、 150 メッシュ以下のものは 30% であった。なお、 150 メッシュ以下のものは、再使用し、 30 メッシュ以上のものは、再度粉砕することにより $30/150$ に調整し、再使用した。 $30/150$ メッシュのものについて揮発分を測定したところ 25% であった。

得られた複合粉末体の電子顕微鏡写真を図 1 ～ 図 3 に示す。1 は A T S、2 は熔融したポリエチレンである。ポリエチレンは熔融しているため、ポリエチレンは判別しにくい。図 1（倍率 180 倍）及び図 2（倍率 650 倍）から、本発明の複合粉末体の表面は、球状の A T S で覆われていることがわかる。また、図 3 は倍率 2500 倍の写

真であるが、ポリエチレン粒子が溶融することにより、A T S の粒子がポリエチレン粒子に熱融着されている様子を観察することができる。図 3 において、一度溶融したように見える平坦な部分がポリエチレンである。なお、ポリエチレン部分は、複合粒子の内部に位置するために観察しにくい構造になっているが、図 2 においても、一部に平坦な部分（ポリエチレンの部分）を観察することができる。

以上のようにして得た複合粉末体（30 / 150 メッシュ）10 g と粒状活性炭〔クラレケミカル株式会社製クラレコール GW 48 / 100（粒子径 0.3 mm ~ 0.15 mm、比表面積 800 m² / g）〕90 g とを均一に混合し、複合吸着材とした。これを 60 c c のカラムに充填し、50 p p b の溶解性鉛（硝酸鉛を加えて鉛イオン濃度が 50 p p b になるように調整した）を含む原水を 1.0 リットル（L） / 分（SV 1000 h r⁻¹）の流速で通水し、鉛イオンの除去率を測定した。

通水量と鉛除去率の関係を図 4 に示す。鉛イオンの除去率は、〔（カラムの入口側鉛濃度 - 出口側鉛濃度） / 入口側鉛濃度〕によって算出されるものであり、各通水量の経過時点で、除去率と通水流量の関係から鉛の除去性能を評価した。除去率が 80 % の時点を吸着材のライフとした。図 4 の結果から、鉛除去のライフは 3700 L であり、カラム（ブレンダー品を充填）1 c c あたり 61 L の除去能力を有していることがわかる。結果を表 1 に示す。

なお、遊離塩素の除去性能と THM の除去性能も併せて測定した結果（図示省略）、遊離塩素の除去性能は、入口 2 p p m の濃度で 6000 L（カラム 1 c c あたり 100 L）、トリハロメタンの除去性能は、入口 100 p p b（水道水にクロロホルム 45 p p b、ブロモジクロロメタン 30 p p b、ジブロモクロロメタン 20 p p b 及びブロモホルム 5 p p b を

加えて調整した)の濃度で800L(カラム1ccあたり13L)の性能であった。以上のように、本発明の複合吸着材は、浄水器用として優れた性能を有していた。

比較例 1

ミクロフィブリル化繊維として、リファイナーでCSF=50mLまで叩解した市販のアクリル繊維(日本エクスラン工業株式会社製R56D)200gを使用し、これと微粒子化合物としてチタノシリケート(エンゲルハルド社製ATS、平均粒子径30 μ m、球形状)1500gを水45Lに分散し、スラリー状の固液混合水溶液を調製した。

該スラリー状水溶液に、粒状活性炭[クラレケミカル株式会社製クラレコールGW60/150(粒子径0.1mm~0.25mm、比表面積800m²/g)]15kgを投入して均一に攪拌し、固形物を濾別し、該固形物をさらに濾布で遠心脱水し、表面水を除去した。新たに、乾燥した上記活性炭と同じGW60/150を15kg追加し、混合した後、120℃で12時間乾燥して複合粒状体を得た。

この複合粒状体を充填密度0.50g/mLで実施例1で使用したのと同じ容器に充填して浄水器とし、実施例1と同じ原水を1.0L/分で通水した。実施例1と同様にして測定した鉛除去性能は32L/cc(活性炭)であり、トリハロメタン除去性能は同程度であったが、通水初期に若干の濁りが認められた。

比較例 2

スルホン酸型のイオン交換繊維(直径30 μ m、イオン交換容量2meq/g)の1mmカット品10gと、実施例1で使用した活性炭90gとを均一に混合した。これを実施例1で使用したのと同じ60ccの力

ラムに充填し、実施例 1 と同じ条件で通水を行ったところ、鉛のライフは 1 5 0 0 L、単位体積あたりの除去能力は、2 5 L であった。遊離塩素と THM の除去性能は実施例 1 と同じであったが、鉛の除去性能は実施例 1 の 4 0 % であり、鉛の除去性能は劣っていた。

実施例 2 ～ 4

混合するポリエチレンの粒子の割合を変化させた以外は、実施例 1 と同様にして、複合吸着材を調製し、実施例 1 と同様にして溶解性鉛の吸着性能を評価した。複合吸着材の揮発分は、前述のとおりポリエチレン量に関係しており、参考値として測定した。ポリエチレン粉末の混合割合と鉛の除去性能の関係を表 1 に示す。また、流出する透過水の清透度を比色管を使用して観察した。

表 1 ポリエチレン粉末の混合割合と溶解性鉛の除去性能

	ポリエチレン粉末の混合割合 (wt%)	複合粉末体の揮発分 (%)	A T S の混合割合 (wt%)	透過水の清透度	溶解性鉛除去性能 (L/cc)
実施例 1	1 3	2 5	8 7	無色 (濁りなし)	6 1
実施例 2	2 0	3 5	8 0	無色 (濁りなし)	4 8
実施例 3	3 0	4 8	7 0	無色 (濁りなし)	3 1
実施例 4	3	6	9 7	無色 (濁りなし)	6 2

実施例 5 ～ 7

平均粒子径が 4 0 μ m で M F R の異なるポリエチレンを使用して幾つかの複合吸着材を作り、M F R と複合吸着材の性能との関係を測定した。結果を表 2 に示す。樹脂粒子の混合量は 1 3 % とした。

表2 ポリエチレンのMFRと溶解性鉛の除去性能

	ポリエチレン粉末の混合割合 (wt%)	ポリエチレンのMFR (g/10分)	A T Sの混合割合 (wt%)	透過水の清透度	溶解性鉛除去性能 (L/cc)
実施例5	13	0.02	87	無色 (濁りなし)	62
実施例6	13	10	87	無色 (濁りなし)	48
実施例7	13	40	87	無色 (濁りなし)	35

実施例8

熱可塑性樹脂をポリプロピレン (PP) とした以外は実施例1と同様にして複合吸着材を作製した。PPのMFRは1.0であって、粒子径は $40\mu\text{m}$ であった。得られた複合体吸着材の揮発分は30%であった。実施例1と同様にして測定した溶解性鉛の吸着性能は 58L/cc であって、良好な性能を有していた。また、通水初期に濁りは見られなかった。

実施例9

イオン吸着性微粒子としてシリカアルミナ系のゼオライトの微粒子を使用した。このゼオライトは平均粒子径が $3\mu\text{m}$ の球状のゼオライトであった。熱可塑性樹脂の粒子として、実施例1と同様なポリエチレンを使用し、ポリエチレンの配合量を20%とする以外は実施例1と同様にして複合吸着材を作製した。得られた複合吸着材の揮発分は37%、溶解性鉛の吸着性能は 41L/cc であった。通水初期において濁りは全く見られなかった。

実施例10

クラレケミカル株式会社製の活性炭GW60/150 (活性炭粒子径 $60\sim 150\mu\text{m}$) 1kg、実施例1で作製した複合粉末体100g、MFRが 0.5g/10分 、融点が 130°C であって、平均粒子径が 30

μm のポリエチレン粉末を100gの割合で混合した。次いで、該活性炭を、外径42mm、内径25mm、高さ95mmの円筒型の枠に充填し、加熱プレスを使用して160℃で17分間加熱、加圧(1MPa)してカートリッジに成型した。

該カートリッジをハウジングに装着して浄水器とし、遊離塩素濃度2ppm、溶解性鉛濃度50ppbに調整した水を2L/分で供給した。通水初期に濁りはみられなかった。該活性炭成形体の溶解性鉛の除去性能は4800L(カラム1ccあたり56L)。遊離塩素除去性能(80%除去のライフまで)は4500L(カラム1ccあたり53L)であり、実用上十分な性能を有していた。

実施例 11

微粒子化合物として、エンゲルハルド社製のチタノシリケート系鉛除去剤ATS(平均粒子径20 μm)540gと、平均粒子径が40 μm 、MFRが1.5g/10分間、融点120℃のポリエチレン粉末(住友精化製フローセンUF-1.5)180g、粒状活性炭[クラレケミカル株式会社製GW10/32(粒子径1.7mm~0.5mm、比表面積800 m^2/g)]2280gとを均一に混合した。この混合物を150℃の温度で加熱乾燥機を使用して1時間加熱した後、解砕器を使用して解砕した。

次いで、混合物の塊を振動篩い機にかけて10/30メッシュ(上の篩いが10メッシュ、目開き1.7mm、下の篩いが30メッシュ、目開き0.5mm)に篩い分けて複合吸着材を得た。30メッシュ以上、10メッシュ以下の粒度のものは、全体の75%であった。また、10メッシュ以上のものは5%であって、30メッシュ以下のものは20%であった。

得られた複合吸着材の顕微鏡写真を図5～図6に示す。1はATS、2は溶融したポリエチレン、3は活性炭である。ポリエチレンは溶融しているため、ポリエチレンは判別しにくい、図5（倍率60倍）及び図6（倍率200倍）から、本発明の複合吸着材の表面は、部分的に、球状のATSで覆われていることがわかる。

以上のようにして得た複合吸着材150gを300ccのカラムに充填し、50ppbの溶解性鉛（硝酸鉛を加えて鉛イオン濃度が50ppbになるように調整した）を含む原水を0.75L/分（SV150hr⁻¹）の流速で通水し、鉛イオンの除去率を測定した。

通水量と鉛除去率の関係を図7に示す。鉛イオンの除去率は、 $[(\text{カラムの入口側鉛濃度} - \text{出口側鉛濃度}) / \text{入口側濃度}]$ によって算出されるものであり、各通水量の経過時点で、除去率と通水量の関係から鉛の除去性能を評価した。除去率が80%の時点を超えて吸着材のライフとした。図7の結果から、鉛除去のライフは9600Lであり、カラム1ccあたり32Lの除去能力を有していることがわかる。

なお、遊離塩素の除去性能と総THMの除去性能も併せて測定した結果（図示省略）、遊離塩素の除去性能は、入口2ppmの濃度で24000L（カラム1ccあたり80L）、総トリハロメタンの除去性能は、入口100ppb（水道水にクロロホルム45ppb、ブロモジクロロメタン30ppb、ジブロモクロロメタン20ppb及びブロモホルム5ppbを加えて調整した）の濃度で900L（カラム1ccあたり3L）の性能であった。

実施例12

微粒子化合物として、エンゲルハルド社製のチタノシリケート系鉛除去剤ATS（平均粒子径20μm）850gと、平均粒子径が4

0 μ m、MFRが1.5 g/10分間、融点120℃のポリエチレン粉末（住友精化製フローセンUF-1.5）300 g、粒状活性炭〔クラレケミカル株式会社製GW10/32（粒子径1.7 mm～0.5 mm、比表面積800 m²/g）〕1700 gとを均一に混合した。この混合物を150℃の温度で加熱乾燥機を使用して1時間加熱した後、解砕器を使用して解砕した。

次いで、混合物の塊を振動篩い機にかけて10/30メッシュ（上の篩いが10メッシュ、目開き1.7 mm、下の篩いが30メッシュ、目開き0.5 mm）に篩い分けて複合吸着材を得た。30メッシュ以上、10メッシュ以下の粒度のものは、全体の80%であった。また、10メッシュ以上のものは5%であって、30メッシュ以下のものは15%であった。

以上のようにして得た複合吸着材200 gと粒状活性炭粒状活性炭〔クラレケミカル製GW10/32（粒子径1.7 mm～0.5 mm、比表面積800 m²/g）〕1000 gとを均一に混合し、希釈した複合吸着材を調製した。該複合吸着材150 gを300 ccのカラムに充填し、50 ppbの溶解性鉛（硝酸鉛を加えて鉛イオン濃度が50 ppbになるように調整した）を含む原水を0.75 L/分（SV150 hr⁻¹）の流速で通水し、鉛イオンの除去率を測定した。

実施例1と同様の測定を行なったところ、鉛除去のライフは3600 Lであり、カラム1 ccあたり12 Lの除去能力を有していることがわかった。

なお、実施例1と同様に遊離塩素の除去性能と総THMの除去性能も併せて測定した結果（図示省略）、遊離塩素の除去性能は、3000 L（カラム1 ccあたり100 L）、総トリハロメタンの除去

性能は、1200 L（カラム1 ccあたり4 L）の性能であった。以上のように、本発明の複合吸着材は、浄水器用として優れた性能を有していた。

比較例 3

ミクロフィブリル化繊維として、リファイナーでCSF = 50 mLまで叩解した市販のアクリル繊維（日本エクスラン工業製R56D）200 gを使用し、これと微粒子化合物としてチタノシリケート（エンゲルハルド社製ATS、平均粒子径20 μ m、球形状）1500 gを水45 Lに分散し、スラリー状の固液混合水溶液を調製した。

該スラリー状水溶液に、粒状活性炭〔クラレケミカル株式会社製クラレコールGW10/32（粒子径1.7 mm～0.5 mm、比表面積800 m^2/g ）〕15 kgを投入して均一に攪拌し、固形物を濾別し、該固形物をさらに濾布で遠心脱水し、表面水を除去した。新たに、乾燥した上記活性炭と同じGW10/32を22.5 kg追加し、混合した後、120℃で12時間乾燥して複合粒状体を得た。

この複合粒状体を充填密度0.50 g/mLで実施例1で使用したものと同一容器に充填して浄水器とし、実施例1と同じ原水を0.75 L/分で通水した。実施例1と同様にして測定した鉛除去性能は5 L/cc（活性炭）であり、総トリハロメタン除去性能は同程度であったが、通水初期に若干の濁りが認められた。

実施例 13～16

混合するポリエチレンの粒子の割合を変化させた以外は、実施例11と同様にして、複合吸着材を調製し、実施例2と同様にして溶解性鉛の吸着性能を評価した。ポリエチレン粉末の混合割合と鉛の除去性能の関係を表3に示す。また、流出する透過水の清透度を比色管を

使用して観察した。

表 3 ポリエチレン粉末の混合割合と溶解性鉛の除去性能

	ポリエチレン粉末の混合割合 (wt%)	A T S の混合割合 (wt%)	活性炭の混合割合 (wt%)	透過水の清透度	溶解性鉛除去性能 (L/cc)
実施例 1 3	1 . 7	5	9 3 . 3	無色 (濁り無し)	1 2
実施例 1 4	3	5	9 2	無色 (濁り無し)	1 0 . 5
実施例 1 5	5	5	9 0	無色 (濁り無し)	9 . 7
実施例 1 6	0 . 2	5	9 4 . 8	無色 (濁り無し)	1 2 . 5

実施例 1 7 ~ 1 9

平均粒子径が $40\ \mu\text{m}$ で M F R の異なるポリエチレンを使用して幾つかの複合吸着材を作り、M F R と複合吸着材の性能の関係を測定した。結果を表 4 に示す。樹脂粒子の混合量は 1 0 % とした。

表 4 ポリエチレン粉末の M F R と溶解性鉛の除去性能

	ポリエチレン粉末の混合割合 (wt%)	ポリエチレンの M F R (g/10 分)	A T S の混合割合 (wt%)	透過水の清透度	溶解性鉛除去性能 (L/cc)
実施例 1 7	1 . 5	0 . 0 2	9 8 . 5	無色 (濁り無し)	1 2 . 5
実施例 1 8	1 . 5	1 0	9 8 . 5	無色 (濁り無し)	1 0 . 5
実施例 1 9	1 . 5	4 0	9 8 . 5	無色 (濁り無し)	9

実施例 2 0

熱可塑性樹脂をポリプロピレン (P P) とした以外は実施例 1 2 と同様にして複合吸着材を作製した。P P の M F R は 1 . 0 であって、粒子径は $40\ \mu\text{m}$ であった。実施例 2 と同様にして測定した溶解性鉛

の吸着性能は 11.5 L/cc であって、良好な性能を有していた。
また、通水初期に濁りはみられなかった。

実施例 2 1

イオン交換性微粒子としてシリカアルミナ系のゼオライトの微粒子を使用した。このゼオライトは平均粒子径が $3 \mu\text{m}$ の球状ゼオライトであった。熱可塑性樹脂の粒子として、実施例 1 2 と同様なポリエチレンを使用し、ポリエチレンの配合量を 100 g とする以外は実施例 1 2 と同様にして複合吸着材を作製した。実施例 1 2 と同様にして測定した溶解性鉛の吸着性能は 7.5 L/cc であった。また、通水初期に濁りはみられなかった。

実施例 2 2

クラレケミカル株式会社製の活性炭 GW 1 0 / 3 2 (粒子径 $1.7 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ 、比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$) 1 kg 、実施例 1 で作製した複合粉末体 200 g 、平均粒子径が $40 \mu\text{m}$ 、MFR が $1.5 \text{ g}/10 \text{ 分間}$ 、融点 120°C のポリエチレン粉末(住友精化製フローセンUF-1.5) 200 g の割合で混合した。次いで、該活性炭を外径 42 mm 、内径 25 mm 、高さ 95 mm の円筒型の枠に充填し、加熱プレスを使用して 125°C で 80 分 加熱、加圧(1 MPa)してカートリッジに成型した。

該カートリッジをハウジングに装着して浄水器とし、遊離塩素濃度 2 ppm 、溶解性鉛濃度 50 ppb に調整した水を $2 \text{ L}/\text{分}$ で供給した。通水初期に濁りはみられなかった。該活性炭成型体の溶解性鉛の除去性能は 4800 L (カラム 1 cc あたり 56 L) 遊離塩素除去性能(80%除去のライフまで)は 4500 L (カラム 1 cc あたり 53 L)であり、実用上十分な性能を有していた。

産業上の利用可能性

本発明の複合吸着材は、トリハロメタン（THM）、遊離塩素及び鉛などの重金属の吸着性能に優れることは勿論、これらをバランスよく吸着、除去することができ、しかも通水時に微粒子化合物の微粉が流出することがないので、とくに浄水用途に好適に使用される。また、分級の発生による浄水器ごとの吸着性能にばらつきを生じにくいので安定に供給することができる。

請 求 の 範 囲

1. 微粒子化合物 (a) にプラスチック粉末 (b) を付着させた複合粉末体 (c) と、粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質 (d) とからなる複合吸着材。
2. 微粒子化合物 (a) と粉末状、粒状物及び繊維状物から選ばれた少なくとも1種の吸着性物質 (d) にプラスチック粉末 (b) を付着させた複合吸着材。
3. 該微粒子化合物 (a) の平均粒子径が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 又は 2 記載の複合吸着材。
4. 該微粒子化合物がイオン交換機能をもつ化合物である請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の複合吸着材。
5. 該微粒子化合物がチタノシリケート系の化合物である請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の複合吸着材。
6. 該微粒子化合物がアルミノシリケート系の化合物である請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の複合吸着材。
7. 該微粒子化合物の付着量が複合粉末体の 50 ～ 95 重量%である請求項 1 記載の複合吸着材。
8. 該微粒子化合物の付着量が複合吸着材の 1 ～ 20 重量%である請求項 2 記載の複合吸着材。
9. 該プラスチック粉末 (b) が熱可塑性樹脂である請求項 1 ～ 8 いずれかに記載の複合吸着材。
10. 該熱可塑性樹脂のメルトフローレートが $0.02\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上で $40\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下である請求項 9 記載の複合吸着材。
11. 該熱可塑性樹脂がポリエチレンである請求項 9 又は 10 記載の

複合吸着材。

12. 該吸着性物質（d）が活性炭である請求項1～11いずれかに記載の複合吸着材。

13. 該複合吸着材が成型体である請求項1～12いずれかに記載の複合吸着材。

14. 微粒子化合物（a）にプラスチック粉末（b）を付着させた複合粉末体（c）。

15. 微粒子化合物とプラスチック粉末を均一に混合して得た混合物を、該プラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後篩い分けして複合粉末体とし、吸着性物質と混合する複合吸着材の製造方法。

16. さらに加圧し成型する請求項15記載の複合吸着材の製造方法。

17. 微粒子化合物、プラスチック粉末及び吸着性物質を均一に混合して得た混合物を該プラスチック粉末の融点以上に加熱して冷却した後、解砕して篩い分けする複合吸着材の製造方法。

18. さらに吸着性物質を混合する請求項17記載の複合吸着材の製造方法。

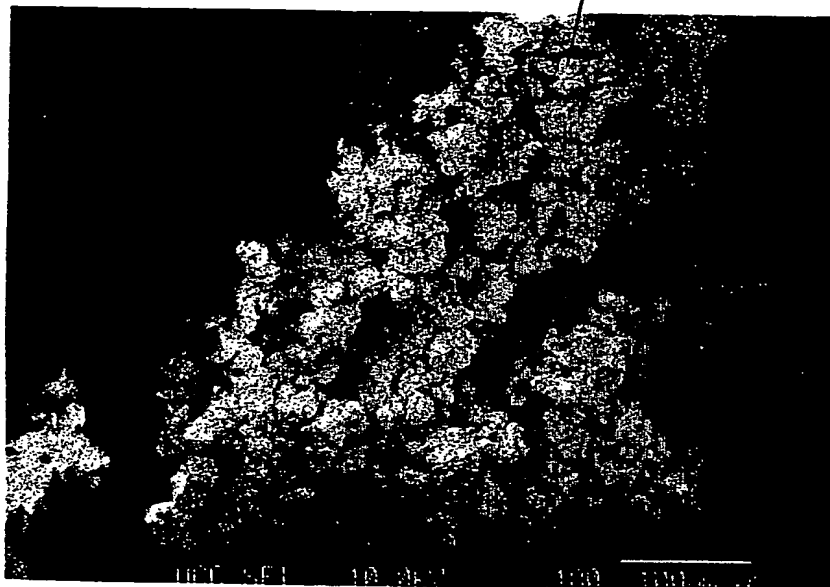
19. 請求項1～13いずれかに記載の複合吸着材からなる浄水材。

20. 請求項19記載の浄水材を用いた浄水器。

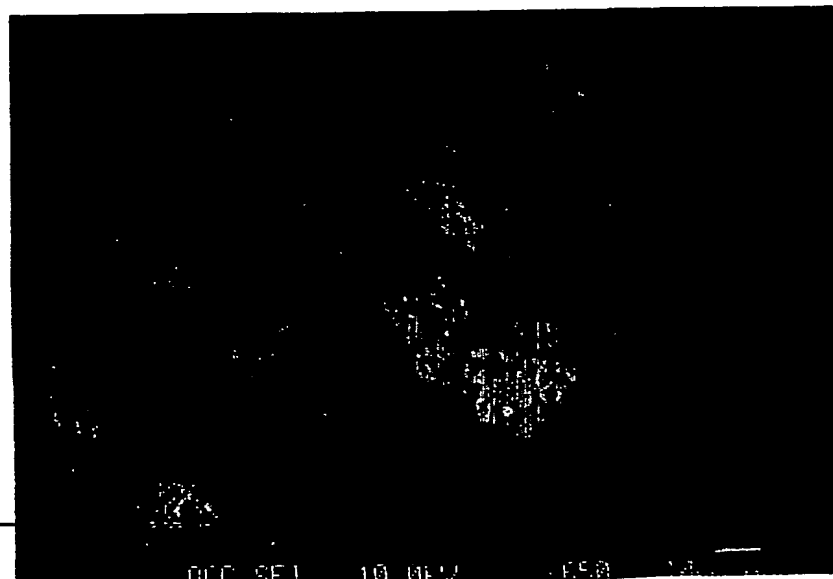
1/5

第 1 図

1

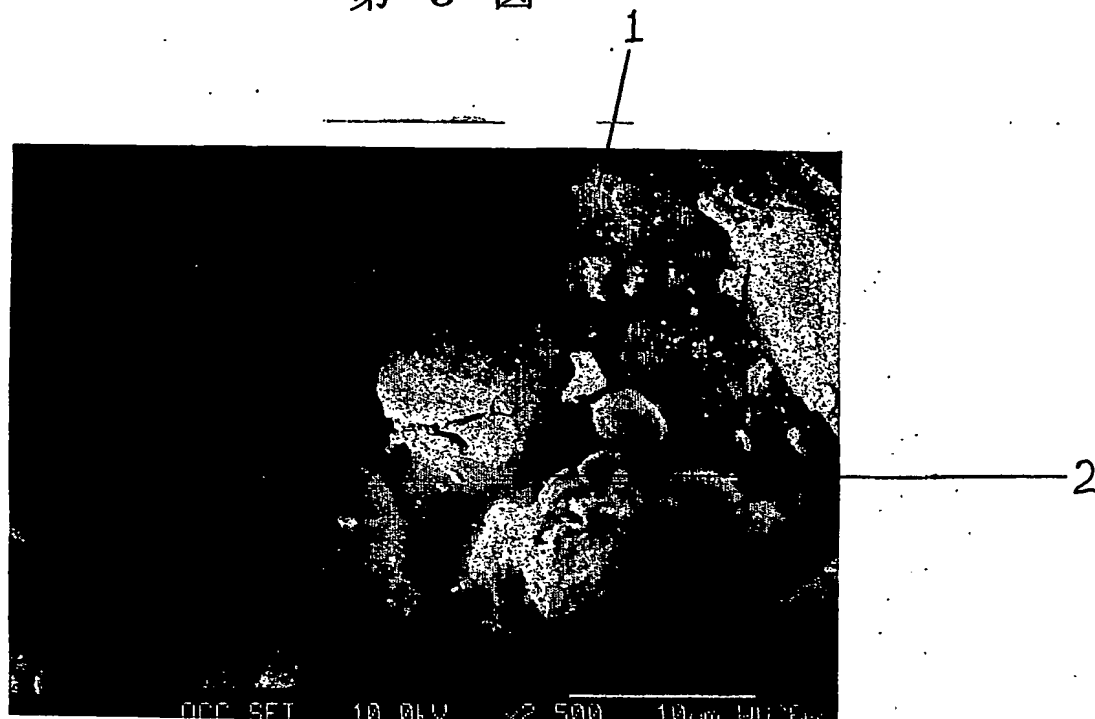


第 2 図



2/5

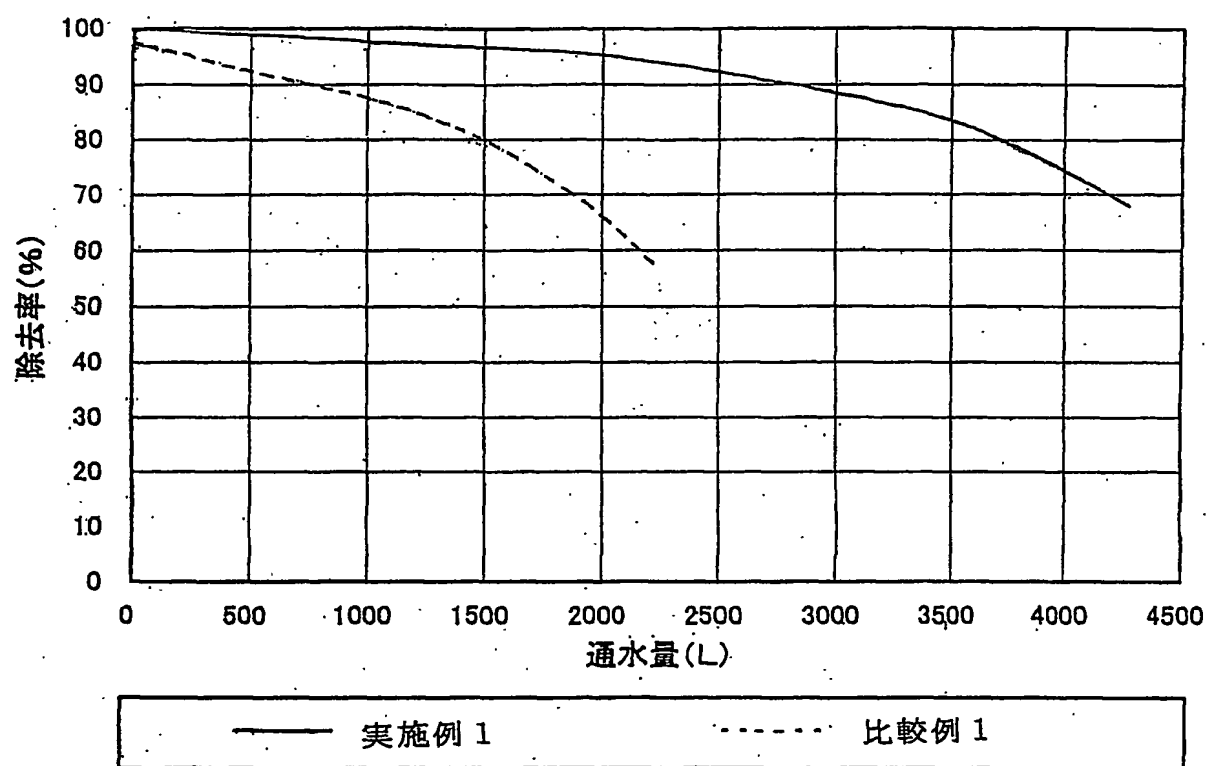
第 3 図



Best Available Copy

3/5

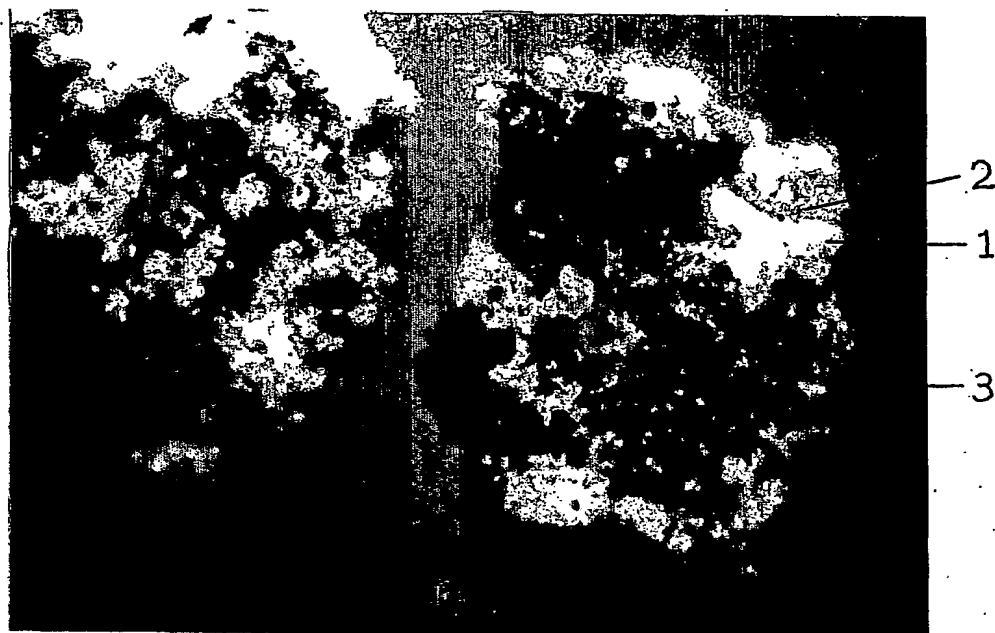
第 4 図



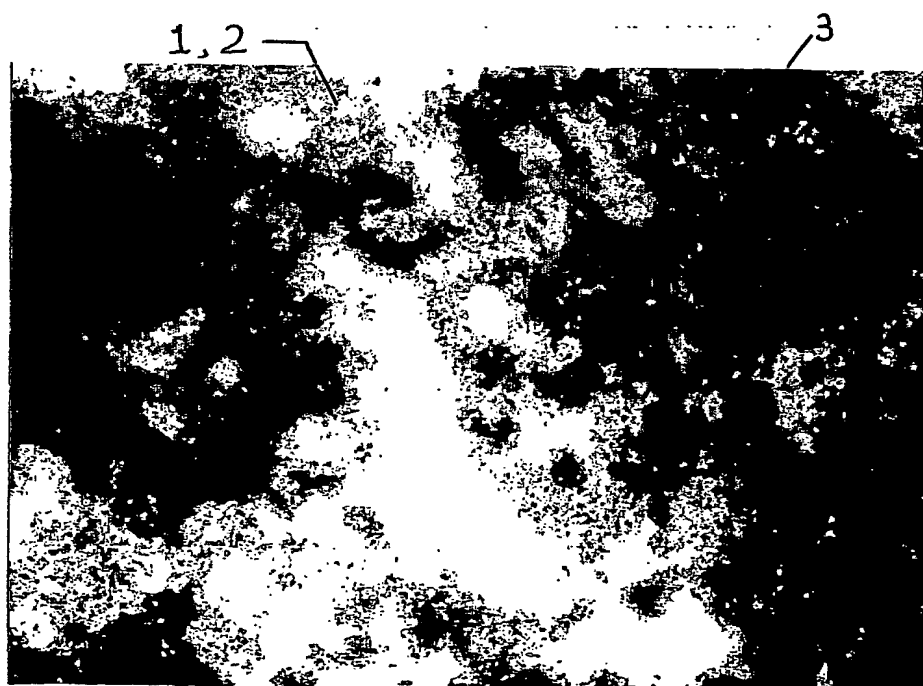
Best Available Copy

4/5

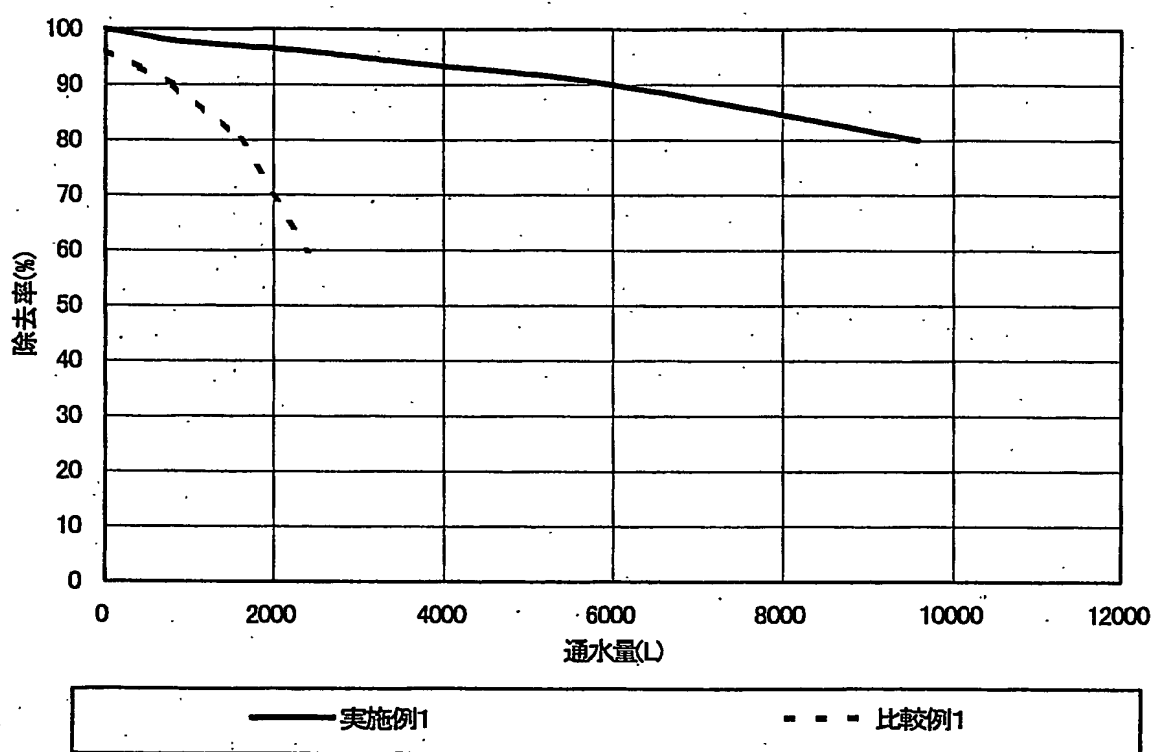
第 5 図



第 6 図



第 7 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J20/28, C02F1/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J20/28, C02F1/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/35580 A1 (MAZDA MOTOR CORP.), 22 June, 2000 (22.06.00), Full text & JP 2000-176278 A & JP 2000-218125 A & JP 2000-246098 A & JP 2000-246095 A & JP 2000-246040 A & EP 1054730 A	1-20
X	JP 2-233140 A (Kuraray Chemical Kabushiki Kaisha), 14 September, 1990 (14.09.90), Claims; page 1, lower right column, line 13 to page 3, lower left column, line 2 (Family: none)	14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 15 January, 2004 (15.01.04)

Date of mailing of the international search report
 27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13759

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-126154 A (Kuraray Chemical Kabushiki Kaisha), 27 April, 1992 (27.04.92), Claims; page 2, lower left column, line 7 to page 3, lower right column, line 9 (Family: none)	14
X	JP 48-007051 A (Norit N.V.), 29 January, 1973 (29.01.73), Claims; page 2, lower left column, line 15 to page 4, lower left column, line 1 (Family: none)	14
E, A	JP 2003-334543 A (Kuraray Chemical Kabushiki Kaisha), 25 November, 2003 (25.11.03), Claims; page 3; Par. No. [0010] to page 4; Par. No. [0022] (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/28, C02F1/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J20/28, C02F1/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 00/35580 A1 (MAZDA MOTOR CORPORATION), 2000.06.22, 全文 & JP 2000-176278 A & JP 2000-218125 A & JP 2000-246098 A & JP 2000-246095 A & JP 2000-246040 A & EP 1054730 A	1-20
X	JP 2-233140 A (クラレケミカル株式会社), 1990.09.14, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第13行- 第3頁左下欄第2行, (ファミリーなし)	14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.01.2004

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生



4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 4-126154 A (クラレケミカル株式会社) , 1992. 04. 27, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第7行-第 3頁右下欄第9行, (ファミリーなし)	14
X	JP 48-007051 A (ノリット・エヌ・ペー) , 1973. 01. 29, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第15行- 第4頁左下欄第1行, (ファミリーなし)	14
EA	JP 2003-334543 A (クラレケミカル株式会社) , 2003. 11. 25, 特許請求の範囲, 第3頁段落【0010】 -第4頁段落【0022】, (ファミリーなし)	1-20